

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-183754

(43)Date of publication of application : 27.10.1983

(51)Int.Cl.

C08L101/00

A41B 13/02

A61F 13/00

C08K 5/05

(21)Application number : 57-066133

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.04.1982

(72)Inventor : TANAKA KENJI
MASUDA FUSAYOSHI
MITA KOJI
ITO TETSUO

(54) WATER ABSORBING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A resin composition, prepared by incorporating a powdery water-insoluble and water absorbing resin with a specific amount of a polyhydric alcohol, and capable of promoting the uniform permeation of water and exhibiting a remarkably high water absorption rate.

CONSTITUTION: A water absorbing resin composition prepared by incorporating (A) a powdery water-insoluble and water absorbing resin, e.g. a water-insoluble hydrophilic crosslinked polymer obtained by polymerizing a water-soluble monomer and/or a monomer made soluble in water by the hydrolysis, a polysaccharide and a crosslinking agent, and if necessary hydrolyzing the resultant polymer with (B) 0.001W5wt%, preferably 0.01W2wt%, based on the component (A), bi-Woctavalent polyhydric alcohol and/or oxyalkylene ether thereof, preferably bi-Wtrivalent for the former and bi-Wtetraivalent for the latter. Ethylene glycol, propylene glycol, glycerol and an ethylene oxide (EO) or propylene oxide (PO) adduct thereof having $\leq 2,000$ cP viscosity at 25° C is preferably used as the component (B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—183754

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月27日

C 08 L 101/00

6911—4 J

A 41 B 13/02

7149—3 B

A 61 F 13/00

7033—4 C

C 08 K 5/05

C A M

7342—4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 吸水性樹脂組成物

⑯ 発明者 三田幸司

京都市東山区今熊野南谷町4の
18

⑰ 特 願 昭57—66133

⑱ 出 願 昭57(1982)4月20日

⑲ 発明者 田中健治

大津市竜が丘16番35号

⑳ 発明者 増田房義

京都市右京区鳴滝音戸山町11の

22

㉑ 発明者 伊藤哲雄

大津市大萱2丁目6—15

㉒ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 粉末状水不溶性樹脂(I)と、2～8個の多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(II)からなり、かつ(II)の量が(I)の量に対し水で0.01～5重量多であることを特徴とする吸水速度の改良された粉末状水不溶性吸水性樹脂組成物。

2. (I)が水溶性単量体および/または加水分解により水溶性となる単量体(A)、多糖類(B)および酵素剤(C)を必須成分として重合させ必要により加水分解を行なって得られる樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の作用を説明

本発明は吸水性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、^く吸水速度を有する、吸水速度の改良された粉末状水不溶性吸水性樹脂組成物に関するものである。

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポバール、自己架橋型ポリアクリル酸金属塩、デンブナーアクリロニトリルグリフト重合体架橋物のケン化物など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は高い吸水能力を有するものの、より高い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかった。

すなわち、吸水能力を高めれば高めるほど水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がさまたげられ、速やかな吸水速度が得られないという問題があった。この欠点を改良するため、これら吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面積をふやすことで吸水速度を高める方法が提案された。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから幾分吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれなため、本質的な吸水

速度の改良にはつながらなかった。

本発明者らは、これらの欠点を改良すること、すなわち水の均一な浸透を促進して著しく高い吸水速度を有する粉末状水不溶性吸水性樹脂を得ることを目的に鋭意研究を重ねた結果本発明に到達した。

すなわち本発明は水不溶性吸水性樹脂(I)と、多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(II)からなり、かつ(II)の量が(I)の量に対して0.01~5重量多であることを特徴とする吸水速度の改良された粉末状水不溶性吸水性樹脂組成物である。

本発明における多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンなどのトリオール；およびこれらの二種以上の混合物があげられる。これらのうち好ましいものはエチレングリコール、プロピレングリコールおよびグリセリンである。

多価アルコールのオキシアルキレンエーテルとしては具体的にはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール〔平均分子量(以下MWという)：200、300、400、600、1000など〕、ポリプロピレングリコール(MW：200、400、1000、2000、4000など)、ポリプロピレングリコールEO付加物(MW：2400、3100、4000など)、グリセリンPO付加物(MW：400、600、1000、3000、4000など)、グリセリンEO(50)/PO(50)ランダム付加物(MW：2600など)、グリセリンPO(80)・EO(20)ブロック付加物(MW：3000など)、トリメチロールプロパンPO(90)・EO(10)ブロック付加物(MW：4500)、トリメチロールプロパンPO付加物(MW：400など)、ペンタエリスリトールPO付加物(MW：600など)、ソルビトールPO付加物(MW：700など)、ショ糖-グリセリン混合物のPO付加物(OH値450)

多価アルコールのオキシアルキレンエーテルとしてはエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンなどのトリオール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシドなどのテトラオール；ソルビトールなどのヘキサオール；シクロヘキサンなどのオクトールおよびこれらの二種以上の混合物の、アルキレンオキシド付加物があげられる。アルキレンオキシドとしては炭素数2~4のアルキレンオキシド〔エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド(1,2-,1,3-,2,3-,1,4-)など〕、その置換体(スチレンオキシドなど)およびこれらの二種以上の化合物があげられる。二種以上の化合物を併用してアルキレンオキシド付加物を得る場合は、ランダム付加物、ブロック付加物のいずれであってもよい。上記アルキレンオキシドのうち好ましいものはEO、POおよびEO、POの併用系(ブロック、ランダム)である。

などがあげられる。

なお上記においてグリセリンPO(80)EO(20)ブロック付加物とは、グリセリンにPO80重量多を付加し、次いでEO20重量多(何れも重量多は全アルキレンオキシド基準)を付加した化合物を示し、グリセリンPO(50)/EO(50)ランダム付加物とはグリセリンのEO50重量多、PO50重量多の混合物のランダム付加物(何れも重量多は全アルキレンオキシド基準)を示す。

多価アルコールのオキシアルキレンエーテル中で好ましいものはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンのPO付加物、グリセリン-EO/POランダム付加物、グリセリンPO・EOブロック付加物、およびポリプロピレングリコール-EO付加物であり、とくに好ましいものはポリエチレングリコール、グリセリンEO/POランダム付加物、グリセリン-PO・EOブロック付加物およびポリプロピレングリコール-EO付加物である。

多価アルコールのオキシアルキレンエーテルの平均分子量は通常100以上（好ましくは200以上とくに好ましくは400以上）であり、通常6000以下である。平均分子量は、多価アルコールのE_n付加物の場合は通常1000以下（好ましくは600以下）、多価アルコールのP_n付加物の場合は通常4000以下（好ましくは3000以下）、多価アルコールのE_nとP_nの併用系付加物の場合は通常6000以下（好ましくは4500以下）である。多価アルコールのオキシアルキレンエーテルの平均分子量が6000より大きくなると粉体流動性の不良、ケーキング発生などといった問題が生じる。~~ため実用上使用も~~
~~難い。~~

多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(II)は2~8価のものであり、好ましくは多価アルコールの場合は2~3価のもの、そのオキシアルキレンエーテルの場合は2~4価のものである。(II)が8価より大の場合は粉体流動性の不良、ケーキング発生などといった別の問題

上記吸水性樹脂の製造に用いられる(A)、(B)および(C)の詳細、(A)、(B)および(C)の割合、吸水性樹脂の製造法、吸水性樹脂の具体例は米国特許第4076688号、特公昭58-46199号、特開昭52-25886号、特公昭53-46200号に記載されている。本発明において用いられる吸水性樹脂としては吸水性能が少くとも60ml/g（好ましくは70ml/g以上、とくに100~1000ml/g）のものが通している。

上記(A)と(B)および(C)の重合により得られる樹脂以外の吸水性樹脂としては(A)と(B)とを重合させたもの、たとえばデンブナーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、セルロールアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物など；(A)と(C)との共重合体たとえばジビニル化合物（メチレンビスアクリルアミドなど）で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋されたスルホン化ポリスチレン、架橋ポパー、特開昭52-14689号および特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステル-不飽和カルボ

ニルを生じる。多価アルコールとそのオキシアルキレンエーテルのうち、好ましいのは後者である。

また多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(II)は液状のものが好ましい。その粘度（25℃）は8000cps以下、とくに2000cps以下が好ましい。液状でないものおよび8000cpsより高い粘度のものは、低粘度の多価アルコールおよび/またはそのポリオキシアルキレンエーテルまたは他の溶剤で希釈することにより使用するのが好ましい。溶剤としてはセロソルブ類たとえばエチルセロソルブがあげられる。

本発明において、吸水性樹脂としては、水溶性単量体および/または加水分解により水溶性となる単量体(A)と多糖類(B)および/または架橋剤(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる水溶性の吸水性樹脂があげられる。これらのうち(A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解して得られる樹脂（水不溶性・親水性架橋重合体）が好ましい。

ン酸共重合体ケン化物架橋されたポリアクリル酸塩およびアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、および架橋ポリエチレンオキシドなどがあげられる。さらに自己架橋性を有する(A)の重合体、たとえば特公昭54-80710号公報に記載の樹脂や分子中に少くとも水酸基とカルボキシレート基を含有する高分子重合体たとえば特公昭54-87994号公報に記載の樹脂も使用できる。上記の吸水性樹脂は二種以上用いてもよい。

吸水性樹脂は粉末状（粉末状、粒子状、フレーク状）で使用される。このような粉末状吸水性樹脂としては、任意の方法（たとえば特公昭65-21041号公報記載のドラムドライヤーを用いる方法）で乾燥させた吸水性樹脂を粉砕機（たとえばタングラム式、ハンマー式、ターボ式、ジェット式など）により粉砕して得られるものがあげられる。粉末状吸水性樹脂の粒子径は通常10000ミクロン、好ましくは10~2000ミクロンである。

粉末状水不溶性吸水性樹脂(I)に対する多価アル

コールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテルⅣの使用量は0.001～5重量部、好ましくは0.01～2重量部である。0.001重量部未満ではⅣを含まない吸水性樹脂と大差はなく吸水速度を改良した吸水性樹脂とはいえない。5重量部より大きいと吸水速度の改良には有効ではあるが、吸水性能の低下、粉体流動性の不良、ケーキング発生といった別の問題が生じるためにといった別の問題が生じるために実用上使用し難い。

粉末状水不溶性吸水性樹脂Ⅰを多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテルⅣで処理する方法としては、ⅠにⅣを添加し、ナウダーミキサー、リボンミキサー、コンカルブレンダー、セルタルミキサーなどの機械的混合装置で混合する方法、あらかじめⅣを高濃度(例えば10～20重量部)でⅠに添加してマスターバッチを作成しておき、Ⅳとして所定の添加量になる様にマスターバッチをさらにⅠに添加して均一に混合する方法およびⅠをミキサー内で攪拌しながらⅣをスプレーし均一に混合する方法があげられ

る。またⅣをあらかじめメタノールのような溶媒に溶解させてからⅠに処理してもよい。また、Ⅳは吸水性樹脂の粉砕前に添加してもよい。

本発明の粉末状吸水性樹脂組成物には微粉末シリカ、滑石などの流動性補助剤；増量剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、香料、着色料などの他の補助剤を含有させてもよい。

本発明の吸水性樹脂組成物は種々の特長を有する。たとえば(1)本発明の吸水性樹脂組成物は水にかきらず塩溶液、尿、血液などの人体排出液などに対しても高い吸水速度を示す。たとえば後述の吸水速度測定法によると従来品(Ⅳによる処理前)に比して通常1/8以下の時間に改善される。

(2)本発明吸水性樹脂組成物は微粒子(たとえば105ミクロン以下)においても水中でママコを生じることなく均一な水の浸透が行なわれ、速やかに吸水ゲル化する。

(3)本組成物を使用して生理用品、紙おしめなどの製品にした場合、粉末の移動、飛散、脱落、沈降などが防止され、固定化される。

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部および多は重量部および重量多を示す。なお実施例における吸水速度の測定は、100mlのビーカーに生理食塩水50mlを加えマグネチックスターラーにて攪拌子を回転させながら吸水性樹脂2gを投入後、攪拌子の回転停止までの時間を測定した。

浸透性は、50mlのビーカーに吸水性樹脂2gを入れ、続いて生理食塩水80mlを吸水性樹脂の拡散が無いように静かに加えた後、吸水性樹脂内部への浸透状態を目視により判定した。判定規準は次の通りである。

- ：ママコの生成は無く、浸透性良好
- ：浸透性良好であるが、若干のママコ生成
- ×：浸透性悪く、全体にママコ生成

ゲル化時間は、50mlのビーカーに吸水性樹脂2gを入れ、続いて生理食塩水80mlを吸水性樹脂の拡散が無いように静かに加えた後、全体がゲル化して流動性が無くなるまでの時間を測定した。

比較例 1

特公昭58-46199号実施例1の方法に従ってゲル化コムギデンブ、アクリルアミドおよびN、N'-メチレンビスアクリルアミド(架橋剤)を反応させて水不溶性・親水性架橋重合体の粉末を得た。この親水性架橋重合体は105ミクロン以下の微粒子を142多含有しており、上記測定法に従って吸水速度を測定した結果は92秒であり均一な水の吸収が行なわれておらず浸透性不良であった。

比較例 2

特公昭58-46199号実施例8の方法によりトウモロコシデンブ、アクリル酸、アクリル酸ナトリウムおよびN、N'-メチレンビスアクリルアミドを反応させて水不溶性・親水性架橋重合体の粉末を得た。

この親水性架橋重合体は105ミクロン以下の微粒子を9.8多含有しており、吸水速度は87秒であり浸透性不良であった。

比較例 3

比較例2で得た親水性架橋重合体粉末の105ミクロン以下の微粒子を除去したものについて、吸水速度、浸透性およびゲル化時間を測定した結果は第1表に記載の通りであった。

比較例4

四つ口丸底フラスコにノルマンヘキサン200部、ソルビタンモノステアレート2部、アクリル酸9部、アクリル酸ナトリウム28部および水40部を加え20℃で10分間攪拌を行なった。次いで混合液中に窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した後、過硫酸カリウム0.1部を加えて60℃で8時間反応させた。反応後、生成物をろ過し60℃で8時間減圧乾燥して粉末状の自己架橋した水不溶性・親水性架橋重合体を得た。このものは105ミクロン以下の微粒子を4.6%含有しており、吸水速度、浸透性およびゲル化時間を測定した結果は第1表に記載の通りであった。

実施例1

比較例1で得た粉末状の親水性架橋重合体（吸水性樹脂）100部にグリセリン0.1部を添加し、

ナウターミキサーにて80分間混合することにより比較例1と同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。このものは17秒と極めて優れた吸水速度を示し、水の均一な浸透が行なわれていた。吸水性能については無処理と同等であった。

実施例2～5

実施例1においてグリセリン0.1部に変えて第1表に記載の化合物を用いるほかは全く同様の方法で比較例1と同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。それらの吸水速度、浸透性およびゲル化時間を測定した結果、第1表に示したごとく大巾な改善が認められた。

実施例6

比較例2で得た粉末状の親水性架橋重合体（吸水性樹脂）100部と平均分子量約2600のグリセリンEO/Pオランダ付加物10部とを混合してマスターバッチを作成した。このマスターバッチ1部と親水性架橋重合体100部とをコンカルブレンダーに投入して20分間混合すること

により比較例2と同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。このものの吸水速度、浸透性およびゲル化時間は、第1表に示したごとく大巾な改善が認められた。

実施例7

実施例6においてグリセリンEO/Pオランダ付加物に変えて平均分子量約2400のポリプロピレングリコールのEO付加物を用いるほかは全く同様にして粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。その吸水速度、浸透性およびゲル化時間は、第1表に示したごとく大巾な改善が認められた。

実施例8

比較例4で得た粉末状の水不溶性・親水性架橋重合体（吸水性樹脂）100部をリボンミキサーで攪拌しながらエチレングリコール0.8部をスプレーして均一に混合することにより比較例4と同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。このものの吸水速度、浸透性およびゲル化時間は、第1表に示したごとく大巾な改善が認められた。

第1表

	化合物(部)	添加量 (粉末100部あたり)	吸水速度 (秒)	浸透性	ゲル化時間 (秒)
比較例1	無添加	—	92	×	500以上
実施例1	グリセリン	0.1	17	○	108
実施例2	グリセリンPO付加物 (MW:約600)	0.2	22	○	80
実施例8	ポリプロピレングリコール (MW:約1000)	0.2	21	○	95
実施例4	ポリエチレングリコール (MW:約400)	0.1	8	○	54
実施例5	グリセリンPO(EO)EO(EO)ブロック 付加物(MW:8000)	0.1	15	○	55
比較例2	無添加	—	87	×	500以上
比較例8	無添加	—	107	○	270
実施例6	グリセリンのEO60PO(EO)ランダム 付加物(MW:約2600)	0.1	10	○	86
実施例7	ポリプロピレングリコールのEO付加物 (MW:約2400)	0.1	14	○	72
比較例4	無添加	—	114	×	500以上
実施例8	エチレングリコール	0.8	24	○	107

THIS PAGE BLANK (USPTO)